第 27 卷　第 1 期　2015年 1 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.27　No.1　Jan.　2015

经验交流

糠醛精制装置腐蚀原因分析与对策

木合塔尔·买买提　潘从锦　吐然古丽·玉素甫　依不拉音•哈斯木

中国石油克拉玛依石化分公司 克拉玛依 834000

摘要:介绍了糠醛精制装置设备腐蚀部位及腐蚀情况,对设备造成严重腐蚀的原因进行分析,从腐蚀机理和装置的特点出发阐明了装置的腐蚀机理为糠酸、相变涡流腐蚀及糠醛结焦引起的腐蚀,找出了原料脱气、糠醛氧化、设备材质等影响腐蚀的因素。结合装置的现状提出了采用减少带入系统的氧气、控制好脱气塔操作和加热炉出口温度、材质升级等物理措施以及加注缓蚀剂等化学防腐措施。实践证明, 装置腐蚀得到了有效控制, 装置大修周期延长。

关键词:糠醛精制　糠酸　腐蚀　缓蚀剂　对策

中图分类号:TG174　　**文献标识码:**A　　**文章编号:**1002-6495(2015)01-0106-03

1 前言

糠醛精制装置是润滑油生产的主要生产装置之一,它是以糠醛作为萃取溶剂,脱去润滑油基础油的非理想组分,从而达到精制的目的。但设备腐蚀问题一直困扰着装置的安全生产,并影响能耗和溶剂消耗。国内各炼油厂的润滑油糠醛精制装置,因糠醛腐蚀、结焦原因,经常出现设备管线结焦、腐蚀穿孔等现象。因此,解决糠醛精制装置的设备腐蚀问题,对实现装置长周期安全生产具有积极的指导意义。

克拉玛依石化公司 II 套糠醛装置是 1987 年建成投产,由于装置设备及工艺管线材质等级低,大多是普通碳钢,因此装置的腐蚀问题尤为突出。多年来,经过多次技术改造,如材料升级、采用物理及化学防腐蚀等措施,装置腐蚀得到了有效控制,延长装置大修周期。

装置开工投产至今,设备和工艺管道均发生不同程度的腐蚀和结焦。每年的维修记录及大检修的检查资料表明,各汽提塔塔顶真空系统、水溶液回收系统等气、液相变处的腐蚀比较严重。各汽提塔塔盘和水溶液回收系统的结焦状况也相当严重。如水溶液回收系统:脱水塔下部筒体穿孔泄露,脱水塔进料线和干燥塔顶馏出线也不同程度地出现了穿孔现象, 主要在弯头、焊缝或管线变径处,其中脱水塔顶馏出线穿孔频率较多。回收抽真空循环水系统管线:抽真空循环水管线在机泵出入口、管线弯头、焊缝、水抽子入口、水抽子出口等处频繁穿孔,特别是水抽子出口处,尤为严重。经常造成抽真空系统失灵,装置被迫断料循环,严重威胁了安全生产,同时也带来了不可挽回的经济损失。

2 装置腐蚀原因分析

2.1 糠酸引起的腐蚀

糠醛的氧化稳定性较差,在空气、水、阳光的作用下极容易发生氧化反应,氧化成过氧糠酸(C_4H_3COOH)。随着温度的增加反应速度加快。在糠醛精制流程中,糠醛流经区域的温度在60~210 ℃之间。糠醛在高温下容易被氧化,但在40 ℃的较低温度下是否容易被氧化却常常被人们所忽略。糠醛分子中带有一个醛基,该醛基容易被氧化生成羧基,即形成糠酸[1,2]。

该反应在室温下便可以发生,并在随着温度的上升反应速度随着加快 (图1)。从图中可以看出,温度为40 ℃时即可观察到糠醛的氧化,随着反应温度的提高,氧化速度随之加快。通过该实验证明,糠醛在室温下就有明显的氧化,所以 O_2 一旦进入装置系统,必然导致糠醛被氧化成为糠酸,腐蚀也就加剧,因此,阻止 O_2 进入装置十分重要。

糠酸腐蚀的影响因素主要有以下几点:(1) 环烷酸的存在对糠醛氧化的影响;糠醛在230 ℃时易发

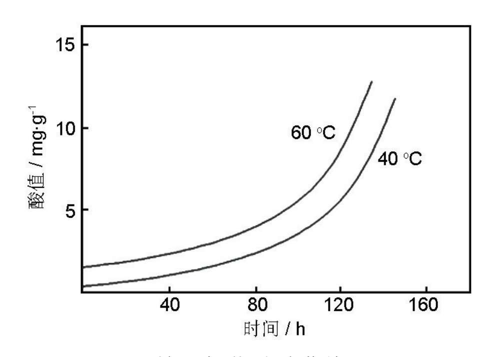


图1 糠醛氧化试验曲线

定稿日期:2014-04-30

作者简介:木合塔尔·买买提,男,1974年生,高级工程师

通信作者:木合塔尔·买买提,E-mail:muhtl@petrochina.com.cn,研究方向为炼油化工设备技术管理

DOI:10.11903/1002.6495.2014.119

生分解结焦，装置内最高温度不超过220 ℃，在此温度以下，环烷酸对碳钢的腐蚀相当轻微。虽然环烷酸本身对设备腐蚀并不明显，但它会大大加速糠醛的氧化。本装置的环烷酸为原料油所带入，所以应控制原料油中环烷酸的含量不能过高。

(2) 原料油带入的溶解氧及水分的影响：装置加工的原料来自罐区，其原料罐均直接通大气呼吸，原料油在罐区存贮时与空气接触，不可避免会溶解一部分空气及水分，而空气与水分则是糠醛氧化的必要条件。

(3) 水溶液分离罐敞口带入空气的影响；水溶液分离罐部有一放空管敞开直接与大气接触。罐内温度控制在40 ℃左右。从上面的分析中可知，温度为40 ℃时即可观察到糠醛的氧化，所以O_2一旦进入系统，必然导致糠醛被氧化成为糠酸，腐蚀也就加剧。

(4) 水对糠酸腐蚀的影响；水的存在会使糠酸对设备的腐蚀明显加重，这是因为糠酸在水中可电离出H^+，加速电化学腐蚀。有关资料表明，在相同温度下，含少量水的循环糠醛的腐蚀速率为原循环糠醛的7~8倍，而脱水塔进料在70~80 ℃下的平均腐蚀速率为160 ℃循环糠醛的10倍[2]。

2.2 结焦引起的腐蚀

据有关资料介绍，糠醛酸能使原料油中的不饱和烃氧化成环氧化合物，在糠醛的作用下，环氧化物发生缩合反应生成大量的焦类物质，焦粉在高流速下产生冲刷腐蚀，在低流速下容易沉积在金属表面导致垢下腐蚀。设备表面堆积成焦垢后，由于金属和焦垢之间存在狭小缝隙，缝隙限制了氧化物质的扩散，从而建立了以缝隙为阳极的浓差腐蚀电池，产生缝隙腐蚀[3]。其特征为缝隙内的金属表面呈现不同程度的坑槽或深孔，由于它们存在于缝隙内，又往往被腐蚀产物所遮盖，故不易被发现，更加重了其危害性。

2.3 相变引起的腐蚀

糠醛相变腐蚀是糠醛介于气、液二相同时作用于金属表面，气、液两相互变的不稳定状态对金属的冲击。这种腐蚀实质是当设备或工艺管线内的介质在一定压力、温度范围内处于气、液两相共存状态。无论是液相变气相，还是气相变液相，都会在金属表面形成空泡，而在交替变化过程中空泡破灭极其迅速，空泡破灭时产生强烈的冲击，并伴有较大的压力；在这种强大机械力的作用下，冲击设备及管道壁，使金属表面产生机械腐蚀，这种腐蚀主要发生在管线弯头、变径、三通、换热器管束、管箱隔板、塔内液面波动区域附近。

3 防腐措施

糠醛氧化、变质产生的糠酸是系统中腐蚀的主要介质。只有阻止糠醛氧化变质，才能从根本上解决腐蚀问题。引起糠醛氧化的主要因素是氧、水及高温的存在，而环烷酸及焦的存在则对腐蚀起加强的作用。因此阻止O_2、水进入系统是最根本的解决途径，而控制好炉温及原料油质量也很重要。

3.1 控制糠醛的氧化变质，减轻糠酸腐蚀

(1) 原料储罐氮气密封，减少带入系统的O_2；如果将糠醛原料罐进行N_2密封，效防止原料油氧化变质，同时可避免原料中溶入空气和水，阻止其进入系统，减轻脱气塔负荷，脱气更充分，使腐蚀及生焦的可能性大为降低。

(2) 控制好脱气塔操作；当脱气塔的真空度过低，小于0.05 MPa时，水溶液回收系统腐蚀加剧，说明脱后油中含有比正常操作更多的水分和空气，促使糠醛氧化变质。为保证脱气塔的脱气效果，真空度必须控制在0.06 MPa以上。调整操作后脱气塔的真空度控制在0.06~0.09 MPa，避免脱后油带水和空气，加速糠醛变质为糠酸，增大糠醛的消耗和腐蚀。

(3) 采用N_2密封工艺，减少糠醛氧化；目前，装置中的水溶液分离罐、新鲜糠醛贮罐都与大气相通，致使大量O_2溶于其中。如果对水溶液分离罐、新鲜糠醛贮罐进行氮气保护，可以有效保证糠醛在进入系统前不被氧化变质。

(4) 用冷凝水代替软化水生产0.3 MPa自产汽；装置各汽提塔吹汽用的蒸汽都是通过汽包加热软化水而自产的0.3 MPa蒸汽。用冷凝水取代软化水，解决自产蒸汽含氧的问题，因为软化水只脱除Fe^{3+}、Mg^{2+}、没有脱氧，汽提时会不断给系统注氧，从而造成糠醛氧化，汽提塔的塔盘容易结焦、腐蚀。把加热站1.0 MPa蒸汽冷凝水引到糠醛装置汽包中，用冷凝水取热发生0.3 MPa自产汽，再用于汽提塔汽提，就可以解决水蒸气汽提向系统带氧问题。

3.2 加强加热炉的平稳操作，控制好炉出口温度

糠醛在230 ℃以上会发生氧化分解、结焦。因此，在保证糠醛回收完全的前提下，必须严格控制炉出口温度以防止设备腐蚀、结焦。装置燃料气系统的控制、测量仪表精确度要高，如果出现比较大的漂移，或燃料气压力波动较大，加热炉出口温度出现超标现象，将会导致糠醛比较严重的氧化分解、结焦。目前，在燃料气进加热炉之前经缓冲罐稳压、脱液，稳定装置燃料气压力，从而保证了加热炉温度控制。精制液加热炉出口温度控制在190~200 ℃，抽出液加热炉出口温度控制在205~215 ℃。

表1 使用前后水样分析对比数据

项目	水溶液分离罐			脱水塔污水	
	pH值	Fe^{3+}含量 / $mg \cdot L^{-1}$	糠醛酸值/ mg $KOH \cdot g^{-1}$	pH值	Fe^{3+}含量/ $mg \cdot L^{-1}$
使用前 (平均值)	3.7	8.26	0.23	4.1	7.64
使用后 (平均值)	6.65	1.86	0.082	6.75	1.56

3.3 采用不锈钢材质提高设备防腐能力

根据装置腐蚀的特点，易腐蚀部位采用不锈钢材质对抑制腐蚀、解决工艺所不能处理的腐蚀问题是一条重要而成功的经验。

糠醛装置的特点决定了设备属性很难从根本上解决，对最容易腐蚀的水溶液系统、各汽提塔顶抽真空系统、脱水塔和部分塔盘、易受腐蚀的换热器管束选用不锈钢已成为一个必要而成功的防腐手段，2002至2009年的装置大修期间新安装的脱水塔全塔采用碳钢加不锈钢衬里的材质，大部分塔的塔盘、易受腐蚀的换热器管束改用不锈钢材质，各汽提塔顶抽真空系统管线和脱水塔塔顶馏出线也更换为不锈钢，防腐效果立竿见影。

3.4 采用化学防腐技术，降低糠醛酸度

上述措施都是采用了物理防腐措施，虽然在一定程度上起到缓蚀作用，但无论采取何种措施，系统中总会有少量氧气，从而产生少量糠酸，由于糠酸不断产生，并在系统中不断累积，使系统中糠酸含量逐渐升高。因此必须不断除去系统中的糠酸，向水溶液系统注入KQ-1缓蚀剂，它可与糠酸形成络合物从脱水塔底污水排走，抑制糠酸从脱水塔顶返回系统，从而降低全装置糠酸的含量，降低全装置的腐蚀水平。KQ-1缓蚀剂已在国内多套糠醛装置使用，效果明显。本装置也已增加了缓蚀剂加药设施。

本装置加缓蚀剂设备包括一个混合罐、一台吸入泵及一台计量泵。桶装缓蚀剂由吸入泵打入混合罐被新鲜水稀释，然后由计量泵注入水溶液分离罐进料线，这样既可以让脱水塔不断排出糠酸起净化作用并保护脱水塔，又可以保护水溶液分离罐并随湿醛进入糠醛塔而随之进入循环糠醛，从而有效保护整个系统。在水溶液分离罐安装pH值在线监测系统，根据pH值来调节注入量。其加入量是以水溶液分离罐的pH值控制在6~7为准。加注KQ-1缓蚀剂前后水溶液分离罐和脱水塔污水水样分析对比数据见表1。

从表1可以看出：(1) 加注KQ-1缓蚀剂后，脱水塔pH平均值4.1提高到6.75，说明系统加缓蚀剂后，脱水塔污水含酸性物质与加前相比，下降明显。(2) 加注KQ-1缓蚀剂后，脱水塔污水Fe^{3+}平均含量由7.64下降到1.56 mg/L，下降明显，说明缓蚀剂起到了防腐作用。(3) 加注KQ-1缓蚀剂后，循环糠醛平均酸值由0.23 mg KOH/g下降到0.082 mg KOH/g，说明缓蚀剂降低了糠醛酸值，改善了循环糠醛质量。

4 结论与建议

(1) 糠酸是装置腐蚀的主要腐蚀介质，而环烷酸对糠醛氧化为糠酸起加速作用，系统中水的存在会使糠酸腐蚀腐蚀大大加重，因此应阻止O_2、水进入系统，防止糠醛氧化变质。

(2) 通过控制好脱气塔顶真空度，保证原料脱气效果。原料罐、水溶液回收系统采用N_2密封措施，用冷凝水代替软化水生产0.3 MPa自产汽措施，有效的避免糠醛氧化生成糠酸，减少造成腐蚀的根源。操作上则要求加强加热炉及萃取塔平稳操作，防止超温，防止糠醛氧化结焦。

(3) 针对水溶液回收系统腐蚀程度严重的情况，向水溶液分离罐内加入KQ-1缓蚀剂的措施，能不断除去系统中的糠酸，有效降低全装置的腐蚀程度，以及部分关键部位材质升级后，效果比较明显。

(4) 本装置的汽提塔均采用水蒸气汽提，如果对溶剂回收及脱气塔采用N_2汽提工艺将可有效阻止O_2、水进入系统，这将使糠醛氧化、变质的问题得到根本解决，将有效地降低设备腐蚀。此工艺可取消水溶液回收系统，消除了系统内的水源、气源。N_2可以由压缩机抽回循环使用，并且能耗更低。惰性气体汽提工艺将是溶剂精制工艺发展的方向之一。

参考文献

[1] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988
[2] 郭建, 庄锁良, 李光辉等. 糠醛精制润滑油装置的腐蚀及防腐研究 [J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(8): 37
[3] 杨福成. 糠醛精制装置的腐蚀与防护 [J]. 炼油设计, 1994, 24(1): 37

